

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01B 3/00, C08L 33/04	A1	(11) 国際公開番号 WO00/42622 (43) 国際公開日 2000年7月20日(20.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00116 (22) 国際出願日 1999年1月14日(14.01.99) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 綜研化学株式会社 (SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING Co., Ltd.)[JP/JP] 〒171-0033 東京都豊島区高田3丁目29番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 富田幸二(TOMITA, Koji)[JP/JP] 〒350-1321 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会社内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 小野信夫(ONO, Nobuo) 〒101-0024 東京都千代田区神田和泉町1-13-1 水戸部ビル4階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: RESIN COMPOSITION FOR DIELECTRIC LAYER FORMATION AND FILM FOR DIELECTRIC LAYER FORMATION (54)発明の名称 誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体層形成用フィルム (57) Abstract A resin composition for dielectric layer formation and a film for dielectric layer formation, from each of which a dielectric layer having an even thickness can be easily formed by applying the composition or film to a desired part of a substrate and baking it. The dielectric layer thus formed neither contains residual carbon nor has craters. The resin composition is obtained by adding 100 to 500 parts by weight of a powder of an inorganic dielectric to 100 parts by weight of a self-adhesive resin which is obtained by polymerizing 80 to 100 wt.% C ₁₋₁₂ methacrylic ester with 0 to 20 wt.% other monomer copolymerizable therewith and optionally with 0.5 to 10 wt.% carboxylated monomer and has a weight-average molecular weight of 20,000 to 1,000,000 and a glass transition temperature of 15° C or lower. The film is obtained by spreading the resin composition on a flexible film.		

(57)要約

基材の所望の部位に貼付し、これを焼成することにより均一の厚さの誘電体層を簡単に形成することができ、しかも、残炭やクレーター状くぼみの問題を生じない誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体層形成用フィルムである。

誘電体層形成用樹脂組成物は、 $C_{10} \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル80～100重量%とこれと共重合可能な他のモノマー0～20重量%、またはこれに更にカルボキシル基を有するモノマー0.5～10重量%を共重合させることにより得られる、重量平均分子量が2万から100万で、そのガラス転移点温度が1.5℃以下の自着性樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えることにより得られる。

また、誘電体形成用フィルムは誘電体層形成用樹脂組成物を、可撓性フィルム上に延展することにより得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体層形成用フィルム

技 術 分 野

本発明は、誘電体層形成用樹脂組成物およびこれを利用した誘電体層形成用フィルム並びにこれらを利用する基板上への誘電体層の形成方法に関する。

更に詳細には、優れた粘着性と高い柔軟性を有する誘電体層形成用樹脂組成物およびこの樹脂組成物を用い、セラミックス、金属等の材料の基板上に貼付することができ、これを焼成することにより均一の厚さの誘電体層を形成することのできる誘電体層形成用フィルムおよびこれを利用する基板上への誘電体層の形成方法に関する。

背 景 技 術

従来、基板上に誘電体層を形成する方法としては、誘電性無機質粉体を必要によりバインダーと混合した後、スクリーン印刷等の手法により塗布、焼成する方法が知られている。

しかし、この方法では、塗工厚の精度が悪く、結果的に誘電体層の膜厚もばらつくという欠点があった。更に、この方法は、印刷、焼成という工程を経るため、工程が長くなるという欠点があった。

一方、セラミック粉末、有機バインダ、溶剤、可塑剤等からなるスラリーをドクターブレード法等によりグリーンシートに成型し、焼成してセラミック板（層）を形成する方法も知られている（特開昭62-230664号、特開昭62-283858号等）。しかし、このグリーンシートは、製造に当たって溶剤の除去等の工程が必要である上、その

柔軟性の上で十分といえない問題があった。

また、グリーンシートのセラミック等の無機質層の形成に有機バインダを用いた場合は、有機バインダに起因する炭素分（以下、「残炭」という）が多いと形成層の機能に影響を与えるため、極力残炭を少なくさせる必要もあり、有機バインダの選択にも困難性があった。

更に、根本的な問題として、グリーンシートには接着性がないため、他の基材上にセラミック層を形成させるためには、何らかの手段で固定化しなければならないという問題があった。

最近、支持フィルム上に形成された膜形成材料層を電極が固定されたガラス基板上に転写し、これを焼成することによりガラス基板上に誘電体層を形成する技術が開発されている（特開平 9-102273 号）。

しかし、この技術では、ガラス表面上に膜形成材料層を転写するためにエチレングリコールジアクリレート等の粘着性付与剤が必須であり、膜形成材料層を焼成するとこの粘着性付与剤によるクレーター状のくぼみができるという問題点があった。

この誘電体層に生じるクレーター状のくぼみは、例えば、均一な誘電体層が要求されるプラズマディスプレイ用パネル（以下、「PDP」という）の製造においては致命的な欠陥となり、その解消が強く望まれていた。

本発明は、上記のような実情に鑑みなされたものであり、基材の所望の部位に、簡単な手法で、均一な厚さの誘電性無機質層を形成することができ、しかも、残炭やクレーター状のくぼみの問題などが生じない技術の提供をその課題とする。

発 明 の 開 示

本発明者らは、広い面積に均一な厚さの誘電体層を形成する手段とし

て、接着テープ形成の技術に着目し、粘着付与剤を利用することなく接着性を付与できる手段について研究を進めた結果、特定の組成を有する接着剤層中に誘電性無機質粉末を配合することにより、優れた接着性を得ることができることを見出した

更に、この組成の接着剤組成物は、焼成後の誘電セラミック層中の残炭の問題やクレター状のくぼみの問題を解決することができ、極めて均一性の高い誘電体層が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明の第一発明は、 $C_1 \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル80～100重量%と、これと共重合可能な他のモノマー0～20重量%を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である自着性樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えたことを特徴とする誘電体層形成用樹脂組成物である。

また、本発明の第二発明は、 $C_1 \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル80～100重量%、カルボキシル基を有するモノマー0.5～10重量%およびこれらと共重合可能な他のモノマー0～20重量%を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である自着性樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えたことを特徴とする誘電体層形成用樹脂組成物を提供するものである。

更に本発明の第三発明は、剥離処理した可撓性フィルム上に上記何れかの誘電体形成用樹脂組成物を延展した誘電体層形成用フィルムである。

更にまた、本発明の第四発明は、前記誘電体層形成用フィルムを、基板表面に貼付して誘電性無機質粉末を含む誘電体形成層を転写し、次いで焼成することを特徴とする基板上への誘電体層の形成方法ものである。

る。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第一発明である誘電体層形成用樹脂組成物（以下、「本発明組成物 1」という）は、(1a) $C_{11} \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル 80 ～ 100 重量% およびこれらと共重合可能な他のモノマー 0 ～ 20 重量% を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が 2 万から 100 万であり、そのガラス転移点温度が 15℃ 以下である自着性樹脂と、(2) 誘電性無機質粉末から調製される。

(1a) の自着性樹脂は、① 80 ～ 100 重量% のメタアクリル酸エステルと、② 0 ～ 20 重量% の共重合可能な他のモノマーを共重合させることにより得られる。使用されるメタアクリル酸エステル①の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等が挙げられ、また、使用される他のモノマー②の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アリルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。

また、(2) の誘電体無機質粉末としては、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などを含有する低融点ガラス、セラミック等の粉末が挙げられ、一般的なその粒径は、1 ～ 100 μm 程度の範囲である。

一方、本発明の第二発明である誘電体層形成用樹脂組成物（以下、「本発明組成物 2」という）は、(1b) $C_{11} \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル 80 ～ 100 重量%、カルボキシル基を有するモノマー 0.5 ～ 10 重量% およびこれらと共重合可能な他のモノマー 0 ～ 20 重量% を共重

合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である自着性樹脂と、(2)誘電性無機質粉末から調製される。

(1b)の自着性樹脂は、①80～100重量%のメタアクリル酸エステル、②0.5～10重量%のカルボキシル基を有するモノマーおよび③0～20重量%の共重合可能な他のモノマーを共重合させることにより得られる。使用されるメタアクリル酸エステル①の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等が挙げられる。また、カルボキシル基を有するモノマー②の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等が挙げられ、これらは重合体への誘電体無機質粉末の分散性を良くする役目を果たすものである。更に、使用される他のモノマー③の例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アリルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。自着性樹脂(1a)は、カルボキシル基を有するモノマーの存在により、重合体中への誘電体無機質粉末の分散性が優れているため、加工性や、最終的な製品の性質の面において特に優れたものである。

本発明で使用する(1a)または(1b)の樹脂は、自着性を有する組成物で、優れた接着性と高い柔軟性を有するものである。ここでいう自着性とは、少なくとも150℃以下、好ましくは120℃以下の温度において、粘着性付与剤等の成分を配合しなくてもその樹脂組成物自体で接着性を有することを意味する。この自着性樹脂(1a)および(1b)は、その重量平均分子量が2万から100万で、そのガラス転移点温度

が 15℃以下であることが必要である。このためには、上記のメタアクリル酸エステル、カルボキシル基を有するモノマーおよび他のモノマーは、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイドの様な有機過氧化物やアゾビスイソブチロニトリルの様なアゾ系重合開始剤を用いたラジカル重合反応により重合されることが望ましく、特に溶液重合法で重合されたものであることが好ましい。

本発明組成物の調製は、100重量部の樹脂(1a)に対し、100～500重量部の誘電無機質粉末(2)を加え、必要により他の任意成分を加えた後均一に混合することにより行われる。任意成分としては、DBPやDOP等の可塑剤が例示されるが、一般的に可塑剤の添加は少ないことがより好ましい。

また、本発明組成物2の調製も、100重量部の自着性樹脂組成物(1b)に対し、100～500重量部の誘電無機質粉末(2)を加え、必要により他の任意成分を加えた後均一に混合することにより行われる。

任意成分としては、DBPやDOP等の可塑剤が例示されること、および一般的に可塑剤の添加は少ないことがより好ましいことは本発明組成物1の調製と同様である。

得られた本発明組成物1および2は、何れも樹脂成分に比べ相対的に多量の無機質粉末を含有するにも拘わらず、一定の接着性を保持する。

すなわち、本発明組成物は、室温では接着性を示さず、60～150℃、好ましくは80～150℃、さらに好ましくは80～120℃の温度範囲で接着性を示すようになる。そして、この性質は、当該組成物を利用した後記シートは常温で基板上に接着しないが、一定以上の温度を有するローラー等で圧力を加えることにより接着性が出、転写されることを意味するので、接着時のふくれ、うきや、誤所への接着などがなくなり、作業性を上げることが可能となる。

かくして得られた本発明組成物 1 および 2 は、更に可撓性フィルム上に延展され、誘電体層形成用フィルム（以下、「誘電体形成フィルム」という）が得られる。可撓性フィルムとしては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等可撓性高分子のシート、テープ等が利用でき、特に利用性の面からは、剥離処理したものであることが好ましい。

また延展は、すでに公知の方法により行われ、その膜厚は目的とする誘電体層によって定められる。

このようにして得られる本発明の誘電体形成フィルムは、高い柔軟性を持つことにより巻き取り時のフィルムのひび割れやスリット時にカット部分のバリの発生を防止することができる。また、前記したように、60～150℃、好ましくは80～150℃、さらに好ましくは80～120℃において優れた接着性を有するため、通常は不必要な部分に接着することなく、熱をかけることにより必要な部分に接着固定することが可能となる。

次に、本発明の誘電体形成フィルムを用いた誘電体層の形成方法について説明する。誘電体層を形成するに当たっては、まず、形成しようとする基板上の特定の箇所を清浄とし、ここに所定の形状とした誘電体形成フィルムをあて、必要な熱を加え接着させる。誘電体層が形成されるべき基板としては、セラミックスや金属等の基板が挙げられ、特に、PDPを製作するためには、適切な電極が形成されたガラス基板が用いられる。また誘電体形成フィルムを所定の形状にするための手段としては、切断や、型抜き等の方法が挙げられる。また、ほとんどもとのままの誘電体形成フィルムを用い、広い面積にわたって誘電体層を形成できることはいうまでもない。

次に誘電体形成フィルム上の可撓性フィルムを除去し、焼成する。焼成温度は、含まれる誘電体粉末によって相違するが、一般には500

～600℃程度である。また、焼成時間も含まれる誘電体粉末や使用する基板によって異なるが、20分～1時間程度とすればよい。

斯くすることより、基板上に所望の形状の均一な誘電体層を形成させることができる。

本発明の誘電体形成フィルムは、前記自着性樹脂(1a)または(1b)が多量の誘電無機質粉末を配合しても、優れた粘着性と高い柔軟性を有し、かつ焼成した後の残炭も少ないとの性質を利用したものである。そして、粘着性付与剤を利用しないものであるため、ピンホールができにくく、広い範囲にわたって均一性の良い誘電体層の形成が可能となったものである。

産業上の利用可能性

本発明の誘電体形成フィルムは、誘電性無機質粉末を含む層が広い範囲にわたって均一であり、しかも一定の温度以上では、接着性を有するものであって、これを利用することにより広い面積であっても、また平面以外の場所であっても容易に誘電体層を形成することができる。また、そののみならず、容易に所定の形状に切断、貼付することができ、任意の部分に任意の形状の誘電体層を形成することも可能である。

このような誘電体形成フィルムの特徴は、一般に使用されているグリーンシートと比べればより明確である。すなわち、本発明の誘電体形成フィルムは乾燥が短時間で済むため、大量生産が可能となり、またコストの引き下げも可能となる。また、ドクターブレード等を用いるグリーンシートと比べ、膜厚設定が可能であり、容易に膜厚を一定にすることができる。更に、短時間でシート化できるため、工程を短くすることができる。この面でもコストを低減することができる。更にまた、グリーンシートでは比重が大きい粉末を用いた場合などには層分離が起

きやすいが、本発明の誘電体形成フィルムではこのような問題はない。

以上のように、本発明の誘電体形成フィルムによれば、均一な誘電体層を簡単に調製することができ、壁掛け大型ディスプレイ表示用等に開発が進められているPDPの誘電体ガラス層などを精度良く、かつ低コストで製造する方法として大いに期待がもてるものである。また、そののみならず、各種の回路において、簡単に誘電体層を構成させる方法として有利なものといえる。

実 施 例

次に実施例、合成例および試験例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例等に何ら制約されるものではない。

合 成 例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素導入管を備えた反応装置に2-エチルヘキシルメタクリレート100部、トルエン80部を仕込み、アソビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分50%に調整し、粘度7000cp、T_g-10℃、重量平均分子量15万の重合体溶液を得た。

合 成 例 2

合成例1と同じ装置に、2-エチルヘキシルメタクリレート50部、n-ブチルメタクリレート50部、トルエン100部を仕込み、アソビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、固形分50%、粘度5000cp、T_g5℃、重量平均分子量12万の重合体溶液を得た。

合 成 例 3

合成例 1 と同じ装置に 2-エチルヘキシルメタクリレート 20 部、*n*-ブチルメタクリレート 80 部、トルエン 120 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部を加え、窒素ガス気流中、70℃で 8 時間重合反応を行った。反応を終了させ、固形分 45%、粘度 3200 cP、*T_g* 14℃、重量平均分子量 14 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 4

合成例 1 と同じ装置にラウリルメタクリレート 50 部と *n*-ブチルメタクリレート 50 部、トルエン 75 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて 8 時間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分 50% に調整し、粘度 9000 cP、*T_g* -7℃、重量平均分子量 18 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 5

合成例 1 と同じ装置に *i*-ブチルメタクリレート 100 部、トルエン 120 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 部加え、窒素ガス気流中、70℃で 8 時間重合反応を行った。反応を終了し、固形分 45%、粘度 5300 cP、*T_g* 50℃、重量平均分子量 15 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 6

合成例 1 と同じ装置に *i*-ブチルメタアクリレート 50 部、*n*-ブチルメタクリレート 50 部、トルエン 120 部を仕込み、アゾビスイソブ

チロニトリル 0.5 部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて8時間重合反応を行った。反応を終了させ、固形分 45%、粘度 4800 cp、T_g 35℃、重量平均分子量 15 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 7

合成例 1 と同じ装置に 2-エチルヘキシルメタクリレート 50 部、i-ブチルメタクリレート 50 部、トルエン 80 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて8時間重合反応を行った。反応を終了させ固形分 45%、粘度 4200 cp、T_g 18℃、重量平均分子量 12 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 8

合成例 1 と同じ装置にメチルアクリレート 50 部、ブチルアクリレート 50 部、トルエン 120 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を加え、窒素ガス気流中、75℃にて8時間重合反応を行った。反応を終了させ固形分 45%、粘度 10200 cp、重量平均分子量 15 万、T_g -25℃の重合体溶液を得た。

合 成 例 9

攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素導入管を備えた反応装置に 2-エチルヘキシルメタクリレート 100 部、アクリル酸 2 部およびトルエン 80 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部を加え、窒素ガス気流中 70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分 50%に調整し、粘度 700 cp、T_g -8℃、重量平均分子量 15 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 10

合成例9と同じ装置に、2-エチルヘキシルメタクリレート50部、
n-ブチルメタクリレート50部、アクリル酸2部およびトルエン100部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、固形分50%、粘度5000cp、Tg6℃、重量平均分子量12万の重合体溶液を得た。

合 成 例 11

合成例9と同じ装置に2-エチルヘキシルメタクリレート20部、n-ブチルメタクリレート80部、アクリル酸1部およびトルエン120部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中、70℃で8時間重合反応を行った。反応を終了させ、固形分45%、粘度3200cp、Tg14℃、重量平均分子量14万の重合体溶液を得た。

合 成 例 12

合成例9と同じ装置にラウリルメタクリレート50部とn-ブチルメタクリレート50部、アクリル酸2部およびトルエン75部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分50%に調整し、粘度9000cp、Tg-5℃、重量平均分子量18万の重合体溶液を得た。

合 成 例 13

合成例9と同じ装置にi-ブチルメタアクリレート50部、n-ブチ

ルメタクリレート 50 部、アクリル酸 2 部およびトルエン 120 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて 8 時間重合反応を行った。反応を終了させ、固形分 45%、粘度 4800 c p、T_g 36℃、重量平均分子量 15 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 14

合成例 9 と同じ装置に 2-エチルヘキシルメタクリレート 50 部、i-ブチルメタクリレート 50 部、アクリル酸 2 部およびトルエン 80 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて 8 時間重合反応を行った。反応を終了させ固形分 45%、粘度 4200 c p、T_g 20℃、重量平均分子量 12 万の重合体溶液を得た。

合 成 例 15

合成例 9 と同じ装置にメチルアクリレート 50 部、ブチルアクリレート 50 部、アクリル酸 2 部およびトルエン 120 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を加え、窒素ガス気流中、75℃にて 8 時間重合反応を行った。反応を終了させ固形分 45%、粘度 10200 c p、重量平均分子量 15 万、T_g -23℃の重合体溶液を得た。

合 成 例 16

合成例 9 と同じ装置にメチルアクリレート 90 部、メタクリル酸 10 部およびトルエン 150 部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて 8 時間重合反応を行った。反

応を終了させ固形分 40%、粘度 2000 cp、重量平均分子量 10 万、 T_g 113 °C の重合体溶液を得た。

合 成 例 17

合成例 16 で得た重合体溶液に、エチレングリコールジアクリレート
を 30 部添加した重合体溶液を得た。

合 成 例 18

アクリル酸を配合しない以外は合成例 9 と同様にして、粘度 6500
cp、重量平均分子量 14 万、 T_g -10 °C の重合体溶液を得た。

実 施 例 1

合成例 1 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 (PbO の組成比
が 75% 程度) 300 部加え、混合して誘電体層形成用樹脂組成物を調
製した。この組成物をシリコンコートされた 75 μ ポリエステルフィ
ルムに、乾燥後の厚さが 30 μ となる様に塗布し、加熱乾燥後、シリコ
ンコートされた 25 μ ポリエステルフィルムにて誘電体フィルムを作成
した。

実 施 例 2

合成例 2 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える
以外は実施例 1 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フ
ィルムを作成した。

実 施 例 3

合成例 3 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える

以外は実施例 1 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

実施例 4

合成例 4 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 1 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

実施例 5

合成例 9 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 (PbO の組成比が 75% 程度) 300 部加え、混合して誘電体層形成用樹脂組成物を調製した。この組成物をシリコンコートされた 75 μ ポリエステルフィルムに、乾燥後の厚さが 30 μ となる様に塗布し、加熱乾燥後、シリコンコートされた 25 μ ポリエステルフィルムにて誘電体フィルムを作成した。

実施例 6

合成例 10 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを作成した。

実施例 7

合成例 11 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

実施例 8

合成例 12 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 1

合成例 5 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 1 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 2

合成例 6 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 1 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 3

合成例 7 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 1 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 4

合成例 8 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 1 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 5

合成例 13 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 6

合成例 14 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 7

合成例 15 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 8

合成例 16 で得た重合体 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 9

合成例 17 で得た組成物 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加える以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

比較例 10

合成例 18 で得た組成物 100 部に誘電性ガラス粉末 300 部を加え

る以外は実施例 5 と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

試験例 1

性能試験 (1) :

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 で調製した誘電体フィルムについて、下記方法によりその接着性、柔軟性および焼成後の外観を調べた。

この結果は、表 1 の通りである。

[接着性試験]

誘電体フィルムを $50 \times 100 \text{ mm}$ に切断し、ヒートラミネーターのロール温度 100°C 、ロール圧力 0.5 kg f / cm^2 、ロール速度 1000 mm / min に設定し、フィルムと 100°C に加熱したガラス基板をヒートラミネーターにて接着した。次いでその接着面積を確認し、下記基準により評価した。なお、ロール圧力の 0.5 kg f / cm^2 は通常の接着圧力よりかなり弱い圧力である。

評価基準 :

評価	状況
○	接着面積が 80 % 以上である。
△	接着面積が 60 % 以上 80 % 未満である。
×	接着面積が 60 % 未満である。

[柔軟性試験]

誘電体フィルムを $20 \times 100 \text{ mm}$ に切断し、引張り試験機にて、両末端を 300 mm / min で引張り、フィルムの伸び具合を目視にて確認した。また、誘電体フィルムを 180° 折り曲げて、フィルムの強

度を確認した。これらの状態を総合し、下記基準により柔軟性を評価した。

評価基準：

評価	状況
○	フィルムに伸びがあり強じんである。
△	フィルムの伸びは少ないが、180℃折り曲げても割れない。
×	フィルムの伸びがなく、180℃折り曲げた時に割れる。

[焼成試験]

誘電体フィルムをガラス基板に接着し、ポリエステルフィルムを貼がした後パネルを電気炉にて550℃×30分焼成した。焼成後のガラス基板（誘電ガラス層）の外観の変化を目視にて確認し、下記評価基準により評価した。

評価基準：

評価	状況
○	誘電ガラス層が透明である。
△	誘電ガラス層が多少透明性が悪い。
×	誘電ガラス層が黒ずんでいる。

[結 果]

表 1

誘電体フィルム	評価

	接 着 性	柔 軟 性	外 観
実 施 例 1	○	○	○
実 施 例 2	△	○	○
実 施 例 3	△	△	○
実 施 例 4	○	○	△
比 較 例 1	×	×	○
比 較 例 2	×	×	○
比 較 例 3	×	△	○
比 較 例 4	○	○	×

表 1 から明らかなように、本発明の誘電体フィルムは、接着性と実用上問題のない柔軟性を有し、また焼成後においても、ほとんど外観に影響を与えることがなかった。

試 験 例 2

性 能 試 験 :

実施例 5 ～ 8 および比較例 5 ～ 9 で調製した誘電体フィルムについて、試験例 1 と同一方法によりその接着性、柔軟性および焼成後の外観を調べた。また、下記方法により、組成物としての分散性を調べた。これらの結果は、表 2 の通りである。

[分散性試験]

重合体溶液 100 部と、誘電性ガラス粉末 300 部を混合した後、自然放置し、ガラス粉末の沈降の様子を観察し、下記基準により分散性を評価した。

評 価 基 準 :

評 価	状 況
○	4 8 時間沈降なし。
△	4 8 時間以内に沈降あり。
×	2 4 時間以内に沈降あり。

[結 果]

表 2

誘電体フィルム	評 価			
	接 着 性	柔 軟 性	外 観	分 散 性
実 施 例 5	○	○	○	○
実 施 例 6	△	○	○	○
実 施 例 7	△	△	○	○
実 施 例 8	○	○	△	○
比 較 例 5	×	×	○	○
比 較 例 6	×	△	○	○
比 較 例 7	○	○	×	○
比 較 例 8	×	×	○	○
比 較 例 9	○	○	×	○
比 較 例 1 0	○	○	○	×

表 2 から明らかなように、本発明の誘電体フィルムは、接着性と実用上問題のない柔軟性を有し、また焼成後においても、ほとんど外観に影響を与えることがなく、かつ優れた分散性を有するものであった。

請 求 の 範 囲

1. $C_1 \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル80～100重量%と、これと共重合可能な他のモノマー0～20重量%を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である自着性樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えたことを特徴とする誘電体層形成用樹脂組成物。
2. $C_1 \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル80～100重量%、カルボキシ基を有するモノマー0.5～10重量%およびこれらと共重合可能な他のモノマー0～20重量%を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である自着性樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えたことを特徴とする誘電体層形成用樹脂組成物。
3. 60℃以上の温度で接着性を示すものである請求項第1項または第2項記載の誘電体層形成用樹脂組成物。
4. $C_1 \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル80～100重量%と、これと共重合可能な他のモノマー0～20重量%を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である自着性樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えてなる組成物を、可撓性フィルム上に延展したことを特徴とする誘電体層形成用フィ

ルム。

5. $C_1 \sim C_{12}$ のメタアクリル酸エステル80～100重量%、カルボキシル基を有するモノマー0.5～10重量%およびこれらと共重合可能な他のモノマー0～20重量%を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である自着性樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えてなる組成物を、可撓性フィルム上に延展したことを特徴とする誘電体層形成用フィルム。
6. 60℃以上の温度で接着性を示すものである請求項第4項または第5項記載の誘電体層形成用フィルム。
7. 可撓性フィルムが剥離処理したものである請求項第4項ないし第6項の何れかの項記載の誘電体層形成用フィルム。
8. 請求項第4項ないし第7項の何れかの項記載の誘電体層形成用フィルムを、基板表面に貼付して誘電性無機質粉末を含む誘電体形成層を転写し、次いで焼成することを特徴とする基板上への誘電体層の形成方法。
9. 基板がセラミックス基板である請求項第8項記載の基板上への誘電体層の形成方法。
10. セラミックス基板が、電極を形成したガラス板である請求項第9項記載の基板上への誘電体層の形成方法。

11. プラズマディスプレイパネル製造のためのものである請求項第8項ないし第10項の何れかの項記載の基板上への誘電体層の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/00116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ H01B3/00, C08L33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁶ H01B3/00, C08L33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-182919, A (Lintec Corp.), 7 July, 1998 (07. 07. 98), Claims ; Par. Nos. [0014] to [0018] (Family: none)	1-11
A	JP, 62-246857, A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 28 October, 1987 (28. 10. 87), Claims ; page 3 (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
13 April, 1999 (13. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
27 April, 1999 (27. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/00116

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01B3/00, C08L33/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01B3/00, C08L33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-182919, A (リンテック株式会社), 7. 7 月. 1998 (07. 07. 98), 特許請求の範囲、第14乃至 18段落、(ファミリーなし)	1-11
A	JP, 62-246857, A (日東電気工業株式会社), 28. 10月. 1987 (28. 10. 87), 特許請求の範囲、第3頁 ミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 04. 99

国際調査報告の発送日

27.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和田 財太

5M

9459

電話番号 03-3581-1101 内線 3564